

## 明 細 書

## 多孔質セラミック構造体の製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、例えば、フィルタの濾材として好適に用いられる多孔質セラミック構造体の製造方法に関し、詳しくは、造孔材が本来有する造孔効果を最大限に発揮させることができ、少量の造孔材の添加で高気孔率の多孔質セラミック構造体を得ることができる多孔質セラミック構造体の製造方法に関する。

## 背景技術

- [0002] 化学、電力、鉄鋼、産業廃棄物処理をはじめとする様々な分野において、公害防止等の環境対策、高温ガスからの製品回収等の用途で用いられるフィルタの濾材として、耐熱性、耐食性に優れるセラミックからなる多孔質セラミック構造体を用いられている。例えば、自動車のディーゼルエンジン等のディーゼル機関から排出される粒子状物質(PM:Particulate Matter)を捕集するディーゼルパーティキュレートフィルタ(DPF:Diesel Particulate Filter)のように、高温、腐食性ガス雰囲気下において使用される集塵用フィルタとして、ハニカム形状の多孔質セラミック構造体(以下、「多孔質ハニカム構造体」と記す)が好適に用いられている。
- [0003] 集塵用フィルタに用いられる多孔質ハニカム構造体としては、例えば、図1に示す集塵用フィルタ21のように、隔壁24によって多数のセル23が区画・形成され、その多数のセル23の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封止部22を更に備えた多孔質ハニカム構造体25が汎用されている。このような構造の集塵用フィルタ21によれば、入口側端面Bから一部のセル23に導入された被処理ガス $G_1$ が隔壁24を透過して隣接するセル23に流入する際に、隔壁24において被処理ガス $G_1$ に含まれる粒子状物質が捕捉される。そして、隔壁24を透過して隣接するセル23に流入した処理済みガス $G_2$ は出口側端面Cから排出されるため、被処理ガス $G_1$ 中の粒子状物質が分離・除去された処理済みガス $G_2$ を得ることができる。
- [0004] ところで、近年にあつては、ガスが隔壁を透過する際の圧力損失を低減させ、集塵用フィルタの処理能力を向上させる必要から、高気孔率の多孔質セラミック構造体が

求められている。このような高気孔率の多孔質セラミック構造体の製造方法としては、例えば、本出願人が既に開示した、セラミック原料(いわゆる骨材粒子)の他、発泡剤の発泡樹脂(いわゆるマイクロカプセル)、及び成形助剤等を混合した後、成形して成形体を得、その成形体を焼成することにより、多孔質のセラミック構造体を得るセラミック構造体の製造方法等が挙げられる(例えば、特許文献1参照)。

[0005] 上記の製造方法によれば、成形体を焼成する際に、有機樹脂からなる可燃性のマイクロカプセルが焼失して気孔が形成されるため、高気孔率の多孔質セラミック構造体を得ることができる。このような造孔効果は造孔材としてグラファイト等の可燃性粉末を使用した場合でも得ることができるが、上記の製造方法で造孔材として用いているマイクロカプセルは中空粒子であるために、単位質量当たりの造孔効果が高く、少量の添加で高気孔率の多孔質セラミック構造体を得ることができるという効果を期待できる。

[0006] 特許文献1:特開2002-326879号公報

#### 発明の開示

[0007] しかしながら、上記の製造方法は、一定の造孔効果が得られるという点では有効な方法であるものの、必ずしもマイクロカプセルの添加量に相応した気孔率の多孔質セラミック構造体を得られていないというのが実情であった。従って、高気孔率の多孔質セラミック構造体を得ようとする場合には、多量のマイクロカプセルを添加することが余儀なくされていた。

[0008] 上記のような多量のマイクロカプセルの添加は、i)成形体の焼成時間が必要以上に長くなり、焼成時のエネルギー消費が増大する、ii)マイクロカプセル燃焼時の発熱量が増大するために、熱応力により多孔質セラミック構造体にクラックが発生する、iii)マイクロカプセルの増量、焼成時間の延長により製品コストが上昇する、等の種々の不具合を生ずるおそれがある点において好ましくない。即ち、上記の製造方法は、少量の造孔材の添加で高い造孔効果を得るという観点からは、未だ十分に満足できるものではなく、なお改善の余地を残すものであった。

[0009] このように、現在のところ、少量の造孔材の添加で高気孔率の多孔質セラミック構造体を得ることができる多孔質セラミック構造体の製造方法は未だ開示されておらず、

そのような製造方法を創出することが産業界から切望されている。本発明は、上述のような従来技術の課題を解決するためになされたものであり、造孔材が本来有する造孔効果を最大限に発揮させることができ、少量の造孔材の添加で高気孔率の多孔質セラミック構造体を得ることができるという、従来の方法と比較して有利な効果を奏する多孔質セラミック構造体の製造方法を提供するものである。

[0010] 本発明者等は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、骨材原料粒子、及びマイクロカプセル等を混合し、混練する際に、骨材原料粒子中に存在する非球状の粒子によってマイクロカプセルが傷つけられ潰れてしまうことが、マイクロカプセルの造孔効果を低下させ、添加量に相応した気孔率の多孔質セラミック構造体を得られない原因であることを見出した。そして、造孔材としてマイクロカプセルを用いることに加えて、円形度を適切に制御した球状粒子を骨材原料粒子として用いるという新規な構成によって、上記課題を解決し得ることに想到して、本発明を完成させた。即ち、本発明によれば、以下の多孔質セラミック構造体の製造方法が提供される。

[0011] [1] 骨材原料粒子、及び造孔材を含む坯土原料を分散媒とともに混合・混練することによって坯土を得る混合・混練工程と、前記坯土を成形して、セラミック成形体を得、そのセラミック成形体を乾燥することによってセラミック乾燥体を得る成形・乾燥工程と、前記セラミック乾燥体を焼成することによって多孔質セラミック構造体を得る焼成工程とを備えた多孔質セラミック構造体の製造方法であって、前記造孔材として、有機樹脂からなる中空粒子(マイクロカプセル)を用いるとともに、前記骨材原料粒子のうちの少なくとも1種として、その全質量に対し、円形度が0.70～1.00の粒子(球状粒子)を30～100質量%含むものを用いる多孔質セラミック構造体の製造方法。

[0012] [2] 前記球状粒子が、円形度0.80～1.00のものである上記[1]に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。

[0013] [3] 前記坯土を、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム形状に成形する上記[1]又は[2]に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。

[0014] [4] 前記球状粒子が、セラミック粒子をそのセラミックの融点( $T_m$ )～ $T_m + 300^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で加熱処理することによって得られたものである上記[1]～[3]のいずれかに記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。

- [0015] [5] 前記球状粒子が、セラミック粒子をジェット気流により粉碎処理することによって得られたものである上記[1]～[3]のいずれかに記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [0016] [6] 前記骨材原料粒子として、シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子、カオリン( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )粒子、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子、水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子、及びタルク( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )粒子からなるコージェライト( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )化原料粒子を用い、かつ、前記シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子、前記アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子、及び前記水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子のうちの少なくとも1種として、その全質量に対し、前記球状粒子を30～100質量%含むものを用いる上記[1]～[5]のいずれかに記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [0017] [7] 前記球状粒子が、シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子を、火炎中において1730～2030℃の範囲内の温度で加熱処理することにより得られたものである上記[6]に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [0018] [8] 前記球状粒子が、平均粒子径5～50  $\mu\text{m}$ のシリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子である上記[6]又は[7]に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [0019] [9] 前記混合・混練工程が、前記混合原料を、 $-40000\text{Pa}$ ～ $-93000\text{Pa}$ の減圧下、分散媒とともに混合・混練することによって坏土を得るものである上記[1]～[8]のいずれかに記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [0020] また、本発明によれば、以下の多孔質セラミック構造体が提供される。
- [0021] [10] シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子、カオリン( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )粒子、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子、水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子、及びタルク( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )粒子、及び造孔材を含む坏土原料を分散媒とともに混合・混練してなる坏土を成形し、乾燥し、焼成することによって得られ、コージェライト( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )を主たる構成成分とし、気孔率が60～72%、平均細孔径が15～32  $\mu\text{m}$ である多孔質ハニカム構造体であって、前記造孔材として、有機樹脂からなる中空粒子(マイクロカプセル)を用いるとともに、前記シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子、前記アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子、及び前記水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子のうちの少なくとも1種として、その全質量に対し、円形度が0.70～1.00の粒子(球状粒子)を30～100質量%含むものを用いた



多孔質セラミック構造体。

[0022] [11] 多孔質の隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム形状を呈する上記[10]に記載の多孔質セラミック構造体。

[0023] [12] 前記多数のセルの一方の開口部と他方の開口部と互い違いに目封止する目封止部を更に備えた上記[11]に記載の多孔質セラミック構造体。

[0024] 本発明の多孔質セラミック構造体の製造方法は、造孔材が本来有する造孔効果を最大限に発揮させることができ、少量の造孔材の添加で高気孔率の多孔質セラミック構造体を得ることができるという、従来の方法と比較して有利な効果を奏するものである。

#### 図面の簡単な説明

[0025] [図1]多孔質ハニカム構造体を用いた集塵用フィルタの例を示す模式図である。

[図2]多孔質ハニカム構造体の例により、「ハニカム形状」を説明する模式図である。

#### 符号の説明

[0026] 1, 25…多孔質ハニカム構造体、3, 23…セル、4, 24…隔壁、21…集塵用フィルタ、22…目封止部、B…入口側端面、C…出口側端面、 $G_1$ …被処理ガス、 $G_2$ …処理済みガス。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0027] 以下、本発明の多孔質セラミック構造体の製造方法を実施するための最良の形態について具体的に説明するが、本発明は以下の形態に限定されるものではない。

[0028] なお、本明細書において「平均粒子径」というときは、ストークスの液相沈降法を測定原理とし、X線透過法により検出を行う、X線透過式粒度分布測定装置（例えば、商品名：セディグラフ5000—02型、（株）島津製作所製等）により測定した50%粒子径の値を意味するものとする。

[0029] また、本明細書において「平均細孔径」というときは、下記式(1)を原理式とする水銀圧入法により測定された細孔径であって、多孔質体に圧入された水銀の累積容量が、多孔質体の全細孔容積の50%となった際の圧力Pから算出された細孔径を意味するものとする。

$$d = -\gamma \times \cos \theta / P \cdots (1)$$

(但し、 $d$ :細孔径、 $\gamma$ :液体-空気界面の表面張力、 $\theta$ :接触角、 $P$ :圧力)

[0030] 更に、本明細書において「気孔率」というときは、上記水銀圧入法により得られる多孔質体の全細孔容積 $V$ と、その多孔質体の構成材料の真比重 $d$  (コーゼライトの場合であれば、 $2.52\text{g}/\text{cm}^3$ )とから、下記式(2)に基づいて算出される気孔率 $P$ を意味するものとする。

$$P = V / (V + 1/d) \times 100 \quad \dots (2)$$

(但し、 $P$ :気孔率、 $V$ :全細孔容積、 $d$ :真比重)

[0031] 更にまた、本明細書における「円形度」とは、骨材原料粒子を平面視した際の形状が、真円からどの程度ズレているのかを示す指標であり、フロー式粒子像分析装置(例えば、商品名:FPIA-2000、シスメックス(株)製等)を用いて、骨材原料粒子の投影面積 $S$ 、及び周囲長 $L$ を測定し、下記式(3)に基づいて算出される円形度 $SD$ を意味するものとする。この指標では円形度1.00が真円であり、値が小さくなる程、真円とのズレが大きいことを示す。

$$SD = 4\pi S / L^2 \quad \dots (3)$$

(但し、 $SD$ :円形度、 $S$ :投影面積、 $L$ :周囲長)

[0032] A. 多孔質セラミック構造体の製造方法:

本発明者は、本発明の多孔質セラミック構造体の製造方法を開発するに際し、まず、従来の製造方法において、マイクロカプセルの造孔効果が十分ではなく、添加量に相応した気孔率の多孔質セラミック構造体を得られない理由を検討した。その結果、骨材原料粒子、及びマイクロカプセル等を混合し、混練する際に、骨材原料粒子中に存在する非球状の粒子によってマイクロカプセルが傷つけられ潰れてしまうことが原因であることを見出した。

[0033] 例えば、コーゼライト質多孔質セラミック構造体の原料となるシリカ源粒子としては、入手が容易で安価な、破碎されたシリカ粒子(以下、「破碎シリカ粒子」と記す)を用いることが一般的であるが、この破碎シリカ粒子は非球状で多くのエッジ部分を有する形状を呈しているため、骨材原料粒子、及びマイクロカプセル等を混合し、混練する際に、マイクロカプセルの極めて薄い殻の部分を傷つけ、潰してしまう場合がある。このような場合には、マイクロカプセルが本来の形状(中空球状)を維持することがで

きないため、マイクロカプセルが本来有する造孔効果を最大限に発揮させることが困難である。従って、高気孔率の多孔質セラミック構造体を得る場合には、多量のマイクロカプセルを添加することが余儀なくされるのである。

[0034] そこで、本発明においては、造孔材としてマイクロカプセルを用いることに加えて、円形度を適切に制御した球状粒子を骨材原料粒子として用いること、具体的には、骨材原料粒子のうちの少なくとも1種として、円形度が0.70ー1.00の粒子(球状粒子)をその全質量に対し、30ー100質量%含むものを用いることとした。

[0035] このような製造方法では、骨材原料粒子中の非球状粒子の比率が低減されるために、骨材原料粒子、及びマイクロカプセル等を混合し、混練する際に、非球状粒子によってマイクロカプセルが傷つけられ潰れてしまう事態が効果的に防止される。従って、造孔材が本来有する造孔効果を最大限に発揮させることができ、少量の造孔材の添加で高気孔率の多孔質セラミック構造体を得ることができる。

[0036] より具体的には、i)成形体の焼成時間を短縮することができ、焼成時のエネルギー消費を削減することができる、ii)マイクロカプセル燃焼時の発熱量が極力抑えられるため、熱応力により多孔質セラミック構造体にクラックが発生する事態を回避することができる、iii)マイクロカプセルの減量、焼成時間の短縮により製品コストを低減させることができる、iv)局所的にマイクロカプセルが潰れる事態についても防止することができるため、多孔質セラミック構造体の気孔率の部分的なバラツキを抑制することができる等の種々の好ましい効果を奏する。

[0037] (1)混合・混練工程:

本発明の製造方法における第1の工程は、少なくとも骨材原料粒子、及び造孔材を含む混合原料を分散媒とともに混合・混練することによって坯土を得る混合・混練工程である。

[0038] (i)骨材原料粒子:

骨材粒子とは、多孔質セラミック構造体(焼結体)の主たる構成成分となる粒子であり、骨材原料粒子はその原料となる粒子である。本発明における骨材原料粒子としては、従来、多孔質セラミック構造体の構成成分として用いられてきた、種々のセラミック、又は金属の粒子を単独で或いは混合して用いることができる。具体的には、コー

ジェライト化原料、ムライト、アルミナ、アルミニウムチタネート、リチウムアルミニウムシリケート、炭化珪素、窒化珪素、又は金属珪素の粒子を用いると、得られる多孔質セラミック構造体に高い耐熱性を付与することができる点において好ましい。金属珪素は、セラミックではないが、例えば、金属珪素結合炭化珪素(Si-SiC)焼結体の骨材粒子となる場合等がある。

[0039] 本発明の製造方法においては、骨材原料粒子が上記以外の成分を含むものであってもよいが、得られる多孔質セラミック構造体に確実に耐熱性を付与する観点から、骨材原料粒子の全質量に対する上記成分の合計質量の比率が50質量%以上(即ち、50〜100質量%)であることが好ましい。

[0040] 本明細書にいう「コーージェライト化原料粒子」とは、焼成によりコーージェライトに変換され得る物質の粒子を意味し、具体的には、シリカ源粒子、アルミナ源粒子、及びマグネシア源粒子からなる混合物である。通常は、これらの粒子を焼成後の組成がコーージェライトの理論組成( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )となるように混合したもの、具体的には、シリカ源粒子をシリカ換算で47〜53質量%、アルミナ源粒子をアルミナ換算で32〜38質量%、マグネシア源粒子をマグネシア換算で12〜16質量%の比率で混合したものが好適に用いられる。

[0041] シリカ源粒子は、シリカ、シリカを含む複合酸化物、又は焼成によりシリカに変換される物質等の粒子であればよい。具体的には、石英をはじめとするシリカ( $\text{SiO}_2$ )、カオリン( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、タルク( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、又はムライト( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )等の粒子が挙げられる。

[0042] 上記のシリカ源粒子は、不純物として酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}$ )、酸化カリウム( $\text{K}_2\text{O}$ )等を含有していてもよい。但し、熱膨張率の上昇を防止し、耐熱性を向上させる観点から、シリカ源粒子の全質量に対する上記不純物の合計質量の比率が0.01質量%以下(即ち、0〜0.01質量%)であることが好ましい。また、カオリン粒子は、不純物として雲母、石英等を含有してもよい。但し、熱膨張率の上昇を防止し、耐熱性を向上させる観点から、カオリン粒子の全質量に対する上記不純物の合計質量の比率が2質量%以下(即ち、0〜2質量%)であることが好ましい。

[0043] シリカ源粒子の平均粒子径は特に限定されないが、石英粒子であれば5〜50  $\mu\text{m}$



、カオリン粒子であれば $2\sim 10\mu\text{m}$ 、タルク粒子であれば $5\sim 40\mu\text{m}$ 、ムライト粒子であれば $2\sim 20\mu\text{m}$ 程度のものが好適に用いられる。

[0044] アルミナ源粒子は、アルミナ、アルミナを含む複合酸化物、又は焼成によりアルミナに変換される物質等の粒子であればよい。但し、不純物が少ない市販品を入手できる、アルミナ、又は水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )の粒子を用いることが好ましく、アルミナ、及び水酸化アルミニウムの粒子を併用することが更に好ましい。アルミナ源粒子の平均粒子径は特に限定されないが、アルミナ粒子であれば $1\sim 10\mu\text{m}$ 、水酸化アルミニウム粒子であれば $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 程度のものが好適に用いられる。

[0045] マグネシア源粒子は、マグネシア、マグネシアを含む複合酸化物、又は焼成によりマグネシアに変換される物質等の粒子であればよい。具体的には、タルク、又はマグネサイト( $\text{MgCO}_3$ )等の粒子が挙げられるが、中でも、タルク粒子が好ましい。

[0046] これらのマグネシア源粒子には、不純物として酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )、酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}$ )、酸化カリウム( $\text{K}_2\text{O}$ )等を含有していてもよい。但し、熱膨張率の上昇を防止し、耐熱性を向上させる観点から、マグネシア源粒子の全質量に対する酸化鉄の質量比率が $0.1\sim 2.5$ 質量%であることが好ましく、同じくマグネシア源粒子の全質量に対する酸化カルシウム、酸化ナトリウム、及び酸化カリウムの合計質量の比率が $0.35$ 質量%以下(即ち、 $0\sim 0.35$ 質量%)であることが好ましい。

[0047] マグネシア源粒子の平均粒子径は特に限定されないが、タルク粒子であれば $5\sim 40\mu\text{m}$ (好ましくは $10\sim 30\mu\text{m}$ )、マグネサイト粒子であれば $4\sim 8\mu\text{m}$ 程度のものが好適に用いられる。

[0048] 以上のことを総合的に勘案すると、コージェライト化原料粒子としては、シリカ源粒子が、平均粒子径 $5\sim 50\mu\text{m}$ のシリカ粒子、及び平均粒子径 $2\sim 10\mu\text{m}$ のカオリン粒子、アルミナ源粒子が、平均粒子径 $1\sim 10\mu\text{m}$ アルミナ粒子、及び平均粒子径 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム粒子、マグネシア源粒子が、平均粒子径 $10\sim 30\mu\text{m}$ のタルク粒子であり、これらが各々 $5\sim 25$ 質量%、 $0\sim 40$ 質量%、 $5\sim 35$ 質量%、 $0\sim 25$ 質量%、 $35\sim 45$ 質量%の比率で混合されたものであることが好ましい。

[0049] このように、骨材原料粒子としては、多種多様なものを用いることができるが、本発

明の製造方法においては、骨材原料粒子のうちの少なくとも1種として、円形度が0.70〜1.00の粒子(球状粒子)を含むものを用いることが必要であり、円形度が0.80〜1.00の粒子を含むものを用いることが好ましく、円形度が0.85〜1.00の粒子を含むものを用いることが特に好ましい。こうすることにより、骨材原料粒子、及びマイクロカプセル等を混合し、混練する際に、非球状粒子によってマイクロカプセルが傷つけられ潰れてしまう事態が効果的に防止されるため、造孔材が本来有する造孔効果を最大限に発揮させることができ、少量の造孔材の添加で高気孔率の多孔質セラミック構造体を得られるという効果を享受することができる。また、球状粒子は、焼成時に高温まで安定して存在し、細孔径の制御が容易である点においても好ましい。

[0050] なお、本発明の効果をを得るためには、骨材粒子の円形度が高いほど好ましいが、生産性・製造コスト等の面では不利となる場合がある。このような観点からは、球状粒子としては前記円形度が0.70〜0.90のものを用いることが好ましく、0.80〜0.90のものを用いることが更に好ましく、0.85〜0.90のものを用いることが特に好ましい。このような円形度の球状粒子は後述する方法により比較的容易に得ることができる。

[0051] 上記の効果を確実に得るためには、骨材原料粒子のうちの少なくとも1種の全質量に対する球状粒子の質量比率が30〜100質量%であることが必要であり、40〜100質量%であることが好ましい。骨材原料粒子の全質量(即ち、骨材原料粒子の全ての成分の合計質量)に対する球状粒子の質量比率については骨材原料粒子の種類等の条件に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。通常は、5〜100質量%であることが好ましく、10〜100質量%であることが更に好ましく、20〜100質量%であることが特に好ましい。但し、コーージェライト化原料粒子については、後述するようにタルクやカオリン等、球状化しない方が好ましい粒子も存在するため、5〜60質量%であることが好ましく、10〜55質量%であることが更に好ましく、20〜50質量%であることが特に好ましい。

[0052] 上記のような球状粒子を得る方法(球状化处理)としては、セラミック粒子をそのセラミックの融点( $T_m$ )〜 $T_m + 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で加熱処理する方法が挙げられる。セラミック粒子をそのセラミックの融点( $T_m$ )〜 $T_m + 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で加

熱処理することにより、セラミック粒子の表面が溶融し、エッジ部分が少ない球状の粒子を得ることができる。例えば、シリカの融点は1730℃であるから、火炎中において1730〜2030℃の範囲内の温度で加熱処理する方法等により容易に球状化処理を行うことができる。即ち、シリカ源粒子の場合であれば、このような加熱処理を行ったシリカ粒子を用いることが好ましい。

[0053] また、セラミック粒子をジェット気流により粉砕処理する方法も好適に用いることができる。セラミック粒子をジェット気流により粉砕処理することにより、セラミック粒子の表面が摩滅し、エッジ部分が少ない球状の粒子を得ることができる。具体的には、ジェットミル等の装置を用いて、空気や窒素等の高圧ガスとともにセラミック粒子をノズルから加圧噴射し、セラミック粒子自体の摩擦や衝突を利用して粉砕処理を行う方法等が挙げられる。

[0054] 上記のような球状化処理は全ての骨材原料粒子について行ってもよい。例えば、炭化珪素等、1種の骨材原料粒子のみを用いるような場合には、全ての骨材原料粒子について球状化処理を行うことも好ましい形態の一つである。但し、骨材原料粒子として、シリカ、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、及びタルクの5種類の粒子からなるコーゼライト化原料粒子を用いる場合には、シリカ粒子、アルミナ粒子、及び水酸化アルミニウム粒子のうちの少なくとも1種について球状化処理を行うことが好ましく、シリカ粒子、アルミナ粒子、及び水酸化アルミニウム粒子の全てについて球状化処理を行うことが更に好ましい。

[0055] 市販のシリカ粒子、アルミナ粒子、水酸化アルミニウム粒子の中には、先に述べた破砕シリカや電融アルミナのように、非球状で角張った形状を呈する粒子も多く、坯土原料の混合・混練の際に、マイクロカプセルの極めて薄い殻の部分を傷つけ、潰してしまうおそれがあることによる。

[0056] 一方、タルク粒子、カオリン粒子については、球状化処理を行わない方が好ましい。例えば、形成すべき隔壁と相補的な形状のスリットを有する口金から押し出す押出成形を用いてハニカム形状の成形体を得る場合等には、板状結晶であるタルクやカオリンが、口金のスリットを通過する際に配向するため、最終的に得られる多孔質ハニカム構造体を低熱膨張化させるという好ましい効果を奏するためである。

## [0057] (ii) 造孔材:

造孔材は、成形体を焼成する際に焼失して気孔を形成させることによって、気孔率を増大させ、高気孔率の多孔質セラミック構造体を得るための添加剤である。造孔材としては、成形体を焼成する際に焼失する可燃性物質である必要があり、本発明の製造方法においては、有機樹脂からなる中空粒子(マイクロカプセル)を用いる。マイクロカプセルは、中空粒子であるために、単位質量当たりの造孔効果が高く、少量の添加で高気孔率のセラミック構造体を得ることが期待できる。特に、本発明の製造方法においては、円形度が適切に制御された球状粒子を骨材原料粒子として用いるため、マイクロカプセルが本来有する造孔効果を最大限に発揮させることが可能である。

## [0058] (iii) 分散媒、及びその他の添加剤:

骨材原料粒子、及び造孔材とともに混合・混練に供する分散媒としては、水、或いは水とアルコール等の有機溶媒との混合溶媒等が挙げられ、特に、水が好適に用いられる。

[0059] 有機バインダは、成形時に坯土に流動性を付与し、焼成前のセラミック乾燥体においてゲル状となり、乾燥体の機械的強度を維持する補強剤としての機能を果たす添加剤である。従って、バインダとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、又はポリビニルアルコール等を好適に用いることができる。

[0060] 分散剤は、骨材原料粒子等の分散媒への分散を促進し、均質な坯土を得るための添加剤である。従って、分散剤としては、界面活性効果を有する物質、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を好適に用いることができる。

## [0061] (iv) 混合・混練:

上記骨材原料粒子、造孔材、分散媒等は、従来公知の混合・混練方法によって、混合・混練する。但し、混合については、攪拌羽根を500rpm以上(好ましくは1000rpm以上)の高速で回転させることができる、攪拌力・分散力に優れた混合機を用い、剪断力を加えながら攪拌する方法により行うことが好ましい。このような混合方法に



より、多孔質セラミック構造体の内部欠陥の原因となる、骨材原料粒子中に含まれる微粒子の凝集塊を粉砕し消失させることができる。

- [0062] 例えば、横型の円筒状ドラム内に、鋤状ないしはシャベル状の攪拌羽根(プロシエア)と、十字ナイフ状の攪拌羽根(チョッパ)とを備え、プロシエアが水平方向に配置された駆動軸を中心に低速で回転し、チョッパが鉛直方向に配置された駆動軸を中心に高速で回転するタイプの混合機であるプロシエアミキサ(例えば、商品名:プロシエアミキサ、太平洋機工(株)製、商品名:WA、ワムジャパン(株)製、商品名:WA-75、ヤマト機販(株)製等)を好適に用いることができる。上記のプロシエアミキサによれば、プロシエアによる浮遊拡散作用と、チョッパによる高速剪断作用とが相俟って、骨材原料粒子中に含まれる微粒子の凝集塊が粉砕される。
- [0063] また、縦型の円筒状ドラム内に、エンペラ状の下段攪拌羽根とリング状の上段攪拌羽根とからなる多段羽根を備え、この多段羽根が鉛直方向に配置された駆動軸を中心に高速で回転するタイプの混合機であるヘンシェルミキサ(例えば、商品名:三井ヘンシェルミキサ、三井鉱山(株)製等)を好適に用いることができる。上記のヘンシェルミキサによれば、下段攪拌羽根による成形原料の上方への巻き上げ作用と、上段攪拌羽根による強力な剪断作用とが相俟って、成形原料中に含まれる微粒子が凝集して形成される凝集塊が粉砕される。
- [0064] 混合の際に攪拌羽根を高速で回転させるほど凝集塊を粉砕する効果は高いが、現状、前記の装置における回転速度の上限は10000rpm程度である。即ち、本発明においては攪拌羽根の回転速度は500～10000rpmであることが好ましく、1000～5000rpmであることが好ましい。
- [0065] 攪拌時間については特に制限はないが、例えば、攪拌羽根を500rpmで回転させた場合には5～30分、1000rpmで回転させた場合には3～20分とすることが好ましい。攪拌時間が上記範囲未満であると、凝集塊の粉砕が不十分になり易く、セラミック成形体(ひいては多孔質セラミック構造体)の内部欠陥の発生を防止することができなくなるおそれがある点において好ましくなく、上記範囲を超えると、混合機の磨耗が進行し易く、その耐用時間が短縮されるおそれがある点において好ましくない。
- [0066] 分散媒である水についても、骨材原料粒子、造孔材等と一時に混合しようとする

均一に分散させることが困難である場合が多い。従って、本発明の製造方法においては、骨材原料粒子、造孔材等に水を噴霧しながら混合を行うことが好ましい。こうすることにより、坏土やハニカム成形体の含水率が部位によってばらつく現象を回避できるので、部位による気孔率のばらつきが少ない多孔質セラミック構造体を得ることが可能となる。

[0067] 混練については、従来公知の混練機、例えば、シグマニーダ、バンバリーミキサ、スクリー式の押出混練機等により行うことができる。特に、真空減圧装置(例えば、真空ポンプ等)を備えた混練機(いわゆる真空土練機や二軸連続混練押出し成形機等)を用いると、欠陥が少なく、成形性の良好な坏土を得ることができる点において好ましい。

[0068] 但し、本発明の製造方法においては、混合・混練工程が、混合原料を、 $-40000\text{Pa}$   $\sim$   $-93000\text{Pa}$ の減圧下、分散媒とともに混合・混練することによって坏土を得るものであることが好ましい。 $-40000\text{Pa}$ を超えると、坏土中に含まれるエアの脱気が不十分となるために、坏土に欠陥が多くなり、その成形性が不良となるおそれがある点において好ましくない。一方、 $-93000\text{Pa}$ 未満となると、減圧度が高すぎるために、万が一、傷ついたマイクロカプセルが存在した場合には、そのマイクロカプセルが減圧によって潰れてしまい、その造孔効果が低下するおそれがある。

[0069] 本発明の製造方法においては、まず、シグマニーダによる混練を行い、更に、真空減圧装置を備えたスクリー式の押出混練機による混練を行って、円筒状に押し出された坏土を得ることが好ましい。

[0070] (2)成形・乾燥工程:

本発明の製造方法における第2の工程は、坏土を成形してセラミック成形体を得、そのセラミック成形体を乾燥することによってセラミック乾燥体を得る成形・乾燥工程である。

[0071] 成形の方法は、特に限定されるものではなく、押出成形、射出成形、プレス成形等の従来公知の成形法を用いることができる。但し、集塵用フィルタとして有用な多孔質ハニカム構造体を製造する場合には、上述のように調製した坏土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法を好適に用いる

ことができる。

[0072] 本明細書にいう「ハニカム」とは、例えば、図2に示す多孔質ハニカム構造体1のように、極めて薄い隔壁4によって多数のセル3が区画・形成されている形状を意味する。全体形状については特に限定されるものではなく、例えば、図2に示すような円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。また、セル形状(セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状)についても特に限定はされず、例えば、図2に示すような四角形セルの他、六角形セル、三角形セル等の形状を挙げることができる。

[0073] 乾燥の方法も特に限定されず、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等の従来公知の乾燥法を用いることができるが、中でも、成形体全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥方法が好ましい。

[0074] (3)焼成工程:

本発明の製造方法における第3の工程は、セラミック乾燥体を焼成することによって多孔質セラミック構造体を得る焼成工程である。

[0075] 焼成とは、骨材原料粒子を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するための操作を意味する。焼成条件(温度・時間)は、ハニカム成形体を構成する骨材原料粒子の種類により異なるため、その種類に応じて適当な条件を選択すればよい。例えば、コーゼライト化原料を骨材原料粒子として用いる場合には、1410〜1440℃の温度で、3〜7時間焼成することが好ましい。焼成条件(温度・時間)が上記範囲未満であると、骨材原料粒子の焼結が不十分となるおそれがある点において好ましくなく、上記範囲を超えると、生成したコーゼライトが熔融するおそれがある点において好ましくない。

[0076] なお、焼成の前、或いは焼成の昇温過程において、セラミック乾燥体中の有機物(バインダ、造孔材、分散剤等)を燃焼させて除去する操作(仮焼)を行うと、有機物の除去をより促進させることができる点において好ましい。バインダの燃焼温度は200℃程度、造孔材の燃焼温度は300℃程度であるので、仮焼温度は200〜1000℃程度とすればよい。仮焼時間は特に限定されないが、通常は、10〜100時間程度であ

る。

[0077] B. 多孔質セラミック構造体:

本発明の製造方法によれば、シリカ粒子、カオリン粒子、アルミナ粒子、水酸化アルミニウム粒子、及びタルク粒子、及び造孔材を含む坯土原料を分散媒とともに混合・混練してなる坯土を成形し、乾燥し、焼成することによって得られ、コーゼライトを主たる構成成分とし、気孔率が60〜72%、平均細孔径が15〜32  $\mu\text{m}$ であり、造孔材として、有機樹脂からなる中空粒子(マイクロカプセル)を用いるとともに、シリカ粒子、アルミナ粒子、及び水酸化アルミニウム粒子のうちの少なくとも1種として、その全質量に対し、円形度が0.70〜1.00の粒子(球状粒子)を30〜100質量%含むものを用いた多孔質セラミック構造体を得られる。このような高気孔率の多孔質セラミック構造体は、ディーゼルパーティキュレートフィルタをはじめとするフィルタ用途の他、断熱性を向上させるために高い気孔率が要求される耐火材等に好適に用いることができる。

[0078] なお、気孔率を60〜72%の範囲内に制御するためには、骨材原料粒子(コーゼライト化原料粒子)に対するマイクロカプセルの質量比を制御すればよい。具体的には、骨材原料粒子100質量部に対して、マイクロカプセルを1〜3質量部添加することにより、気孔率を60〜72%の範囲内に制御することができる。

[0079] 一方、平均細孔径を15〜32  $\mu\text{m}$ の範囲内に制御するためには、各コーゼライト化原料粒子の平均粒子径、及びその質量比を制御すればよい。具体的には、既に述べたように、シリカ粒子の平均粒子径を5〜50  $\mu\text{m}$ 、カオリン粒子の平均粒子径を2〜10  $\mu\text{m}$ 、アルミナ粒子の平均粒子径を1〜10  $\mu\text{m}$ 、水酸化アルミニウム粒子の平均粒子径を0.2〜10  $\mu\text{m}$ 、タルク粒子の平均粒子径を10〜30  $\mu\text{m}$ に制御した上で、これらを各々5〜25質量%、0〜40質量%、5〜35質量%、0〜25質量%、35〜45質量%の質量比となるように混合して骨材原料粒子を調製すればよい。

[0080] 集塵用フィルタとしては、多孔質の隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム形状を呈する多孔質ハニカム構造体を好適に用いることができる。中でも、多数のセルの一方の開口部と他方の開口部と互い違いに目封止する目封止部を更に備えたものが好ましい。



[0081] 目封止部を形成する方法は特に限定されないが、例えば、多孔質ハニカム構造体の一方の端面に、粘着シートを貼着し、画像処理を利用したレーザ加工等によりその粘着シートの目封止すべきセルに対応する部分のみに孔開けをしてマスクとし、そのマスクが貼着された多孔質ハニカム構造体の端面をセラミックスラリー中に浸漬し、多孔質ハニカム構造体の目封止すべきセルにセラミックスラリーを充填して目封止部を形成し、これと同様の工程を多孔質ハニカム構造体の他方の端面についても行った後、目封止部を乾燥し、焼成する方法が挙げられる。また、この目封止部をハニカム形状のセラミック乾燥体に形成し、セラミック乾燥体の焼成と目封止部の焼成を同時に行ってもよい。

[0082] セラミックスラリーは、少なくとも骨材原料粒子と分散媒（例えば、水等）を混合することにより調製することができる。更に、必要により、バインダ、分散剤等の添加剤を加えてもよい。骨材原料粒子の種類は特に限定されないが、セラミック成形体の原料として用いた骨材原料粒子と同一のものを好適に用いることができる。バインダとしては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の樹脂、分散剤としては、特殊カルボン酸型高分子界面活性剤を用いることが好ましい。

[0083] セラミックスラリーの粘度は5〜50Pa・sの範囲内に調整することが好ましく、10〜30Pa・sの範囲に調整することがより好ましい。セラミックスラリーの粘度が低すぎると、ヒケ欠陥が発生し易くなる傾向がある。スラリーの粘度は、例えば、骨材原料粒子と分散媒（例えば、水等）との比率、或いは分散剤の量等によって調整することができる。

#### 実施例

[0084] 以下、気孔率60%という高気孔率の多孔質セラミック構造体を製造した実施例、及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

[0085] (実施例1〜6、比較例1〜3)

骨材原料粒子として、カオリン(平均粒子径10 $\mu$ m)、タルク(平均粒子径30 $\mu$ m)、水酸化アルミニウム(平均粒子径3 $\mu$ m)、アルミナ(平均粒子径6 $\mu$ m)、及びシリカ(表1記載の平均粒子径、円形度を有するもの)の5種類の粒子を、19:40:15:14:12の比率で含むものを用意した(即ち、実施例1〜6は骨材原料粒子のうちの1種で

あるシリカ粒子の100質量%が球状粒子で占められているのに対し、比較例1〜3の骨材原料粒子には球状粒子が全く含まれていないことになる)。

- [0086] そして、この骨材原料粒子100質量部に対して、有機バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース8質量部を添加して3分間混合し、次いで、この混合物にアクリル樹脂製のマイクロカプセル(平均粒子径40  $\mu$  m)2質量部を添加して3分間混合し、更に、この混合物に水35質量部を噴霧しながら添加して3分間混合した。これらの混合は全てプローシェアミキサ(商品名:プローシェアミキサ、太平洋機工(株)製)により行った。
- [0087] その後、上記の混合物をシグマ型ニーダにより60分間混練して坏土を得、その坏土を $-88000$ Paの減圧度の下、更に真空土練機により混練し、押し出すことにより、円筒状に成形された坏土を得た。
- [0088] 上記の円筒状坏土を後述するセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法により、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム形状のセラミック成形体を得た。この成形はラム式押出し成形機により行った。
- [0089] 上記のセラミック成形体をマイクロ波乾燥し、更に熱風乾燥することによってセラミック乾燥体を得た。このセラミック乾燥体を所定寸法に切断し、その一方の端面に、粘着シートを貼着し、画像処理を利用したレーザ加工によりその粘着シートの目封止すべきセルに対応する部分のみに孔開けをしてマスクとし、そのマスクが貼着されたセラミック乾燥体の端面を、セラミックスラリー中に浸漬し、セラミック乾燥体の目封止すべきセルにセラミックスラリーを充填して目封止部を形成し、これと同様の工程をセラミック乾燥体の他方の端面についても行った後、セラミック乾燥体とともに目封止部を焼成した。セラミックスラリーとしては、コーージェライト化原料粒子のスラリーを用い、焼成条件は $1420^{\circ}\text{C}$ 、6時間とした。
- [0090] 得られた多孔質セラミック構造体の全体形状は、端面(セル開口面)形状が $144\text{mm}$   $\phi$  の円形、長さが $152\text{mm}$ であり、セル形状は約 $1.47\text{mm} \times 1.47\text{mm}$ の正方形セル、隔壁の厚さが $0.3\text{mm}$ 、セル密度が約 $47\text{セル}/\text{cm}^2$ ( $300\text{セル}/\text{平方インチ}$ )のハニカム形状を呈するものであった。
- [0091] [表1]

	製造方法						多孔質セラミック構造体	
	シリカ粒子			混練機	成形機		気孔率 (%)	平均細孔径 ( $\mu$ m)
	平均粒子径 ( $\mu$ m)	円形度	製法					
実施例1	25	0.90	加熱処理	シグマニーダー	ラム式押出し成形機		69	23
実施例2	38	0.86	加熱処理	シグマニーダー	ラム式押出し成形機		67	29
実施例3	5	0.89	加熱処理	シグマニーダー	ラム式押出し成形機		69	15
実施例4	50	0.85	加熱処理	シグマニーダー	ラム式押出し成形機		66	32
実施例5	32	0.82	粉碎処理	シグマニーダー	ラム式押出し成形機		65	23
実施例6	32	0.72	粉碎処理	シグマニーダー	ラム式押出し成形機		62	21
比較例1	28	0.68	未処理(破碎シリカ)	シグマニーダー	ラム式押出し成形機		59	24
比較例2	55	0.65	未処理(破碎シリカ)	シグマニーダー	ラム式押出し成形機		56	24
比較例3	3	0.67	未処理(破碎シリカ)	シグマニーダー	ラム式押出し成形機		58	11
実施例7	25	0.90	加熱処理	二軸連続混練押出し成形機			65	21

[0092] (評価)

表1に示すように、骨材原料粒子のうちの1種であるシリカ粒子の100質量%が球状粒子で占められているものを用いた実施例1～6の多孔質セラミック構造体は、球

状粒子の製法や成形機の種類に拘らず、全て気孔率が60%以上であり、造孔材が本来有している造孔効果が有効に発揮されたものと認められた。これに対し、骨材原料粒子として、球状粒子が全く含まれていないものを用いた比較例1〜3の多孔質セラミック構造体は、全て気孔率が60%未満であり、造孔材の添加量に相応した造孔効果を得ることができなかった。また、実施例1〜6の結果から明らかなように、球状粒子の円形度が高い程、気孔率が高い多孔質セラミック構造体を得ることができた。具体的には、円形度が0.80〜1.00の粒子を用いた実施例1〜5の多孔質セラミック構造体が良好な結果を示し、円形度が0.85〜1.00の粒子を用いた実施例1〜4の多孔質セラミック構造体が特に良好な結果を示した。

[0093] (実施例7)

プローシェアミキサにより得られた混合物を−88000Paの減圧度の下、二軸連続混練押し出し成形機により混練、成形することを除いては、実施例1〜6と同様の方法にて、実施例1〜6と同一のハニカム形状を呈する多孔質セラミック構造体を得た。

[0094] (実施例8〜12)

骨材原料粒子として、カオリン(平均粒子径10 $\mu$ m)、タルク(平均粒子径30 $\mu$ m)、水酸化アルミニウム(平均粒子径3 $\mu$ m)、アルミナ(平均粒子径6 $\mu$ m)、及びシリカ(平均粒子径25 $\mu$ m、円形度0.90)の5種類の粒子を、19:40:15:14:12の比率で含むものを用意した。

[0095] そして、この骨材原料粒子100質量部に対して、有機バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース8質量部を添加して3分間混合し、次いで、この混合物にアクリル樹脂製のマイクロカプセル(平均粒子径40 $\mu$ m)2質量部を添加して3分間混合し、更に、この混合物に水35質量部を噴霧しながら添加して3分間混合した。これらの混合は全てプローシェアミキサ(商品名:プローシェアミキサ、太平洋機工(株)製)により行った。

[0096] その後、上記の混合物をシグマ型ニーダにより60分間混練して坏土を得、その坏土を表2に記載の減圧度の下、更に真空土練機により混練し、押し出すことにより、円筒状に成形された坏土を得た。以後、実施例1〜6と同様の方法にて、実施例1〜6と同一のハニカム形状を呈する多孔質セラミック構造体を得た。



[0097] [表2]

	製造方法				多孔質セラミック構造体	
	シリカ粒子			土練機真空度 (Pa)	気孔率 (%)	平均細孔径 ( $\mu$ m)
	平均粒子径 ( $\mu$ m)	円形度	製法			
実施例8	25	0.90	加熱処理	-93000	68	22
実施例9	25	0.90	加熱処理	-88000	69	23
実施例10	25	0.90	加熱処理	-64000	71	24
実施例11	25	0.90	加熱処理	-40000	72	24
実施例12	25	0.90	加熱処理	-30000	成形不能	

[0098] (評価)

表2に示すように、骨材原料粒子のうちの1種であるシリカ粒子の100質量%が球状粒子で占められているものを用いた実施例8～12の多孔質ハニカム構造体は、全て気孔率が60%以上であり、造孔材が本来有している造孔効果が有効に発揮されたものと認められた。但し、土練機の真空度が-40000Pa～-90000Paの範囲を外れている実施例12は、坏土に欠陥が多く、成形不能であった。

[0099] (実施例13～15、比較例4)

骨材原料粒子として、カオリン(平均粒子径10 $\mu$ m)、タルク(平均粒子径30 $\mu$ m)、水酸化アルミニウム(平均粒子径3 $\mu$ m)、アルミナ(平均粒子径6 $\mu$ m)、シリカA(平均粒子径25 $\mu$ m、円形度0.90)、及びシリカB(平均粒子径28 $\mu$ m、円形度0.78)の6種類の粒子を、表3に記載の比率で含むものを用意した(即ち、実施例13～15は骨材原料粒子のうちの1種であるシリカ粒子の42質量%以上が球状粒子で占められているのに対し、比較例4は骨材原料粒子のうちの1種であるシリカ粒子の30質量%未満しか球状粒子が含まれていないことになる)。この骨材原料粒子を用いることを除いては、実施例1～6と同様の方法にて、実施例1～6と同一のハニカム形状を呈する多孔質セラミック構造体を得た。

[0100] [表3]

	製造方法								多孔質セラミック構造体	
	骨材原料粒子								特性	
	カオリン (質量%)	タルク (質量%)	シリカA (質量%)	シリカB (質量%)	水酸化アルミニウム (質量%)	アルミナ (質量%)	気孔率 (%)	平均細孔径 ( $\mu$ m)		
実施例13	19	40	5(42)	7(58)	15	14	60	21		
実施例14	19	40	12(100)	0	15	14	69	23		
実施例15	0	43	23(100)	0	0	34	72	26		
比較例4	19	40	3(25)	9(75)	15	14	58	19		

※ ( )内は、シリカ粒子全質量に対する質量%を示す。

[0101] (評価)

表3に示すように、骨材原料粒子のうちの1種であるシリカ粒子の30〜100質量% (より具体的には、40〜100質量%) が球状粒子で占められているものを用いた実施例13〜15の多孔質セラミック構造体は、全て気孔率が60%以上であり、造孔材が

本来有している造孔効果が有効に発揮されたものと認められた。これに対し、骨材原料粒子のうちの1種であるシリカ粒子の30質量%未満しか球状粒子が含まれていない比較例4の多孔質セラミック構造体は、気孔率が60%未満であり、造孔材の添加量に相応した造孔効果を得ることができなかった。また、実施例13～15の結果から明らかなように、骨材原料粒子のうちの1種であるシリカ粒子中の球状粒子の比率が高い程、気孔率が高い多孔質セラミック構造体を得ることができた。即ち、シリカ粒子中の球状粒子の比率が30～100質量% (より具体的には、40～100質量%) である実施例13～15において特に良好な結果を得た。

#### 産業上の利用可能性

- [0102] 本発明の多孔質セラミック構造体の製造方法は、化学、電力、鉄鋼、産業廃棄物処理をはじめとする様々な分野において、公害防止等の環境対策、高温ガスからの製品回収等の用途で用いられる集塵用のフィルタ、特に、高温、腐食性ガス雰囲気下において使用される、自動車のディーゼルエンジン等のディーゼル機関から排出される粒子状物質を捕集するディーゼルパティキュレートフィルタとして好適に用いることができる。

## 請求の範囲

- [1] 骨材原料粒子、及び造孔材を含む坯土原料を分散媒とともに混合・混練することによって坯土を得る混合・混練工程と、前記坯土を成形して、セラミック成形体を得、そのセラミック成形体を乾燥することによってセラミック乾燥体を得る成形・乾燥工程と、前記セラミック乾燥体を焼成することによって多孔質セラミック構造体を得る焼成工程とを備えた多孔質セラミック構造体の製造方法であって、
- 前記造孔材として、有機樹脂からなる中空粒子(マイクロカプセル)を用いるとともに、前記骨材原料粒子のうちの少なくとも1種として、その全質量に対し、円形度が0.70〜1.00の粒子(球状粒子)を30〜100質量%含むものを用いる多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [2] 前記球状粒子が、円形度0.80〜1.00のものである請求項1に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [3] 前記坯土を、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム形状に成形する請求項1又は2に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [4] 前記球状粒子が、セラミック粒子をそのセラミックの融点( $T_m$ )〜 $T_m + 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で加熱処理することによって得られたものである請求項1〜3のいずれか一項に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [5] 前記球状粒子が、セラミック粒子をジェット気流により粉砕処理することによって得られたものである請求項1〜3のいずれか一項に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [6] 前記骨材原料粒子として、シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子、カオリン( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )粒子、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子、水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子、及びタルク( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )粒子からなるコーゼライト( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )化原料粒子を用い、かつ、前記シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子、前記アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子、及び前記水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子のうちの少なくとも1種として、その全質量に対し、前記球状粒子を30〜100質量%含むものを用いる請求項1〜5のいずれか一項に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [7] 前記球状粒子が、シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子を、火炎中において $1730 \sim 2030^{\circ}\text{C}$ の範囲

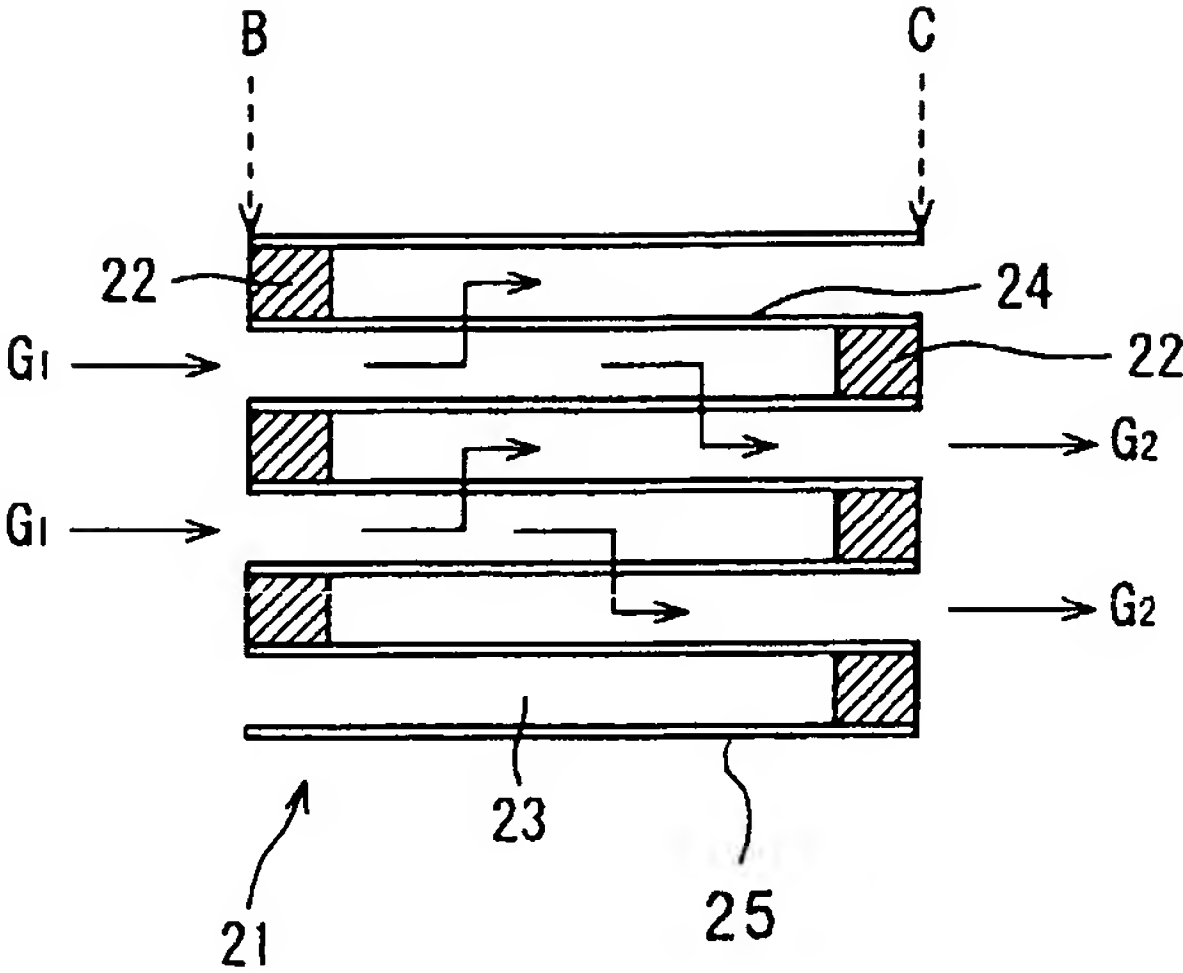


内の温度で加熱処理することにより得られたものである請求項6に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。

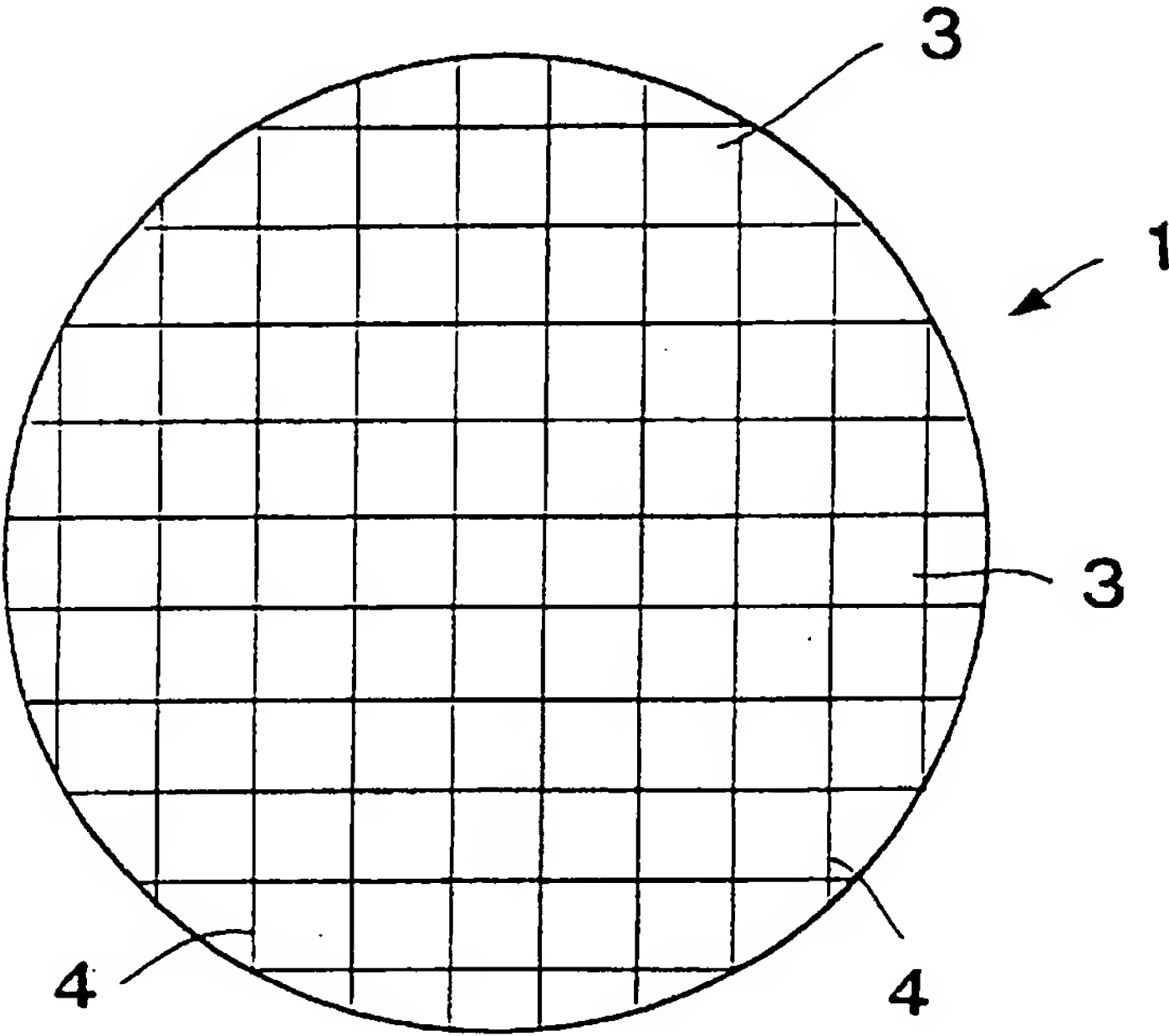
- [8] 前記球状粒子が、平均粒子径 $5\sim 50\mu\text{m}$ のシリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子である請求項6又は7に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [9] 前記混合・混練工程が、前記混合原料を、 $-40000\text{Pa}\sim -93000\text{Pa}$ の減圧下、分散媒とともに混合・混練することによって坯土を得るものである請求項1～8のいずれか一項に記載の多孔質セラミック構造体の製造方法。
- [10] シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子、カオリン( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )粒子、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子、水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子、及びタルク( $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ )粒子、及び造孔材を含む坯土原料を分散媒とともに混合・混練してなる坯土を成形し、乾燥し、焼成することによって得られ、コージェライト( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ )を主たる構成成分とし、気孔率が $60\sim 72\%$ 、平均細孔径が $15\sim 32\mu\text{m}$ である多孔質セラミック構造体であって、  
前記造孔材として、有機樹脂からなる中空粒子(マイクロカプセル)を用いるとともに、前記シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子、前記アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子、及び前記水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子のうちの少なくとも1種として、その全質量に対し、円形度が $0.70\sim 1.00$ の粒子(球状粒子)を $30\sim 100$ 質量%含むものを用いた多孔質セラミック構造体。
- [11] 多孔質の隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム形状を呈する請求項10に記載の多孔質セラミック構造体。
- [12] 前記多数のセルの一方の開口部と他方の開口部と互い違いに目封止する目封止部を更に備えた請求項11に記載の多孔質セラミック構造体。

[図1]

1/1



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004652

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>7</sup> C04B38/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>7</sup> C04B38/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-901 A (NGK Insulators, Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Examples & WO 2003/082437 A1	1-12
X	JP 2002-219319 A (NGK Insulators, Ltd.), 06 August, 2002 (06.08.02), Claims; Par. Nos. [0035], [0051] & WO 2002/041972 A1 & US 2003-41574 A1 & EP 1342494 A1	1-12
A	JP 2000-264622 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 September, 2000 (26.09.00), Examples (Family: none)	4, 7, 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June, 2005 (16.06.05)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C04B38/06			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C04B38/06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP, 2004-901 A (日本碍子株式会社) 2004. 01. 08, 実施例 &WO 2003/082437 A1	1-12	
X	JP 2002-219319 A (日本碍子株式会社) 2002. 08. 06, 特許請求の範囲, 段落 0035, 段落 0051 &WO 2002/041972 A1 &US 2003-41574 A1 &EP 1342494 A1	1-12	
A	JP 2000-264622 A (電気化学工業株式会社) 2000. 09. 26, 実施例 (ファミリーなし)	4, 7, 8	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 16. 06. 2005		国際調査報告の発送日 05.07.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大橋 賢一 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 8825





(43) 國際公開日  
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

**PCT**

(10) 国際公開番号  
**WO 2005/090262 A1**

- (51) 国際特許分類<sup>7)</sup>: C04B 38/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004652

(22) 国際出願日: 2005 年3 月16 日 (16.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-081261 2004 年3 月19 日 (19.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2 番5 6 号 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口 康 (NOGUUCHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2 番5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 末信 宏之 (SUENOBU, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2 番5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3 丁目2 0 番1 8 号 第8 菊星タワービル3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

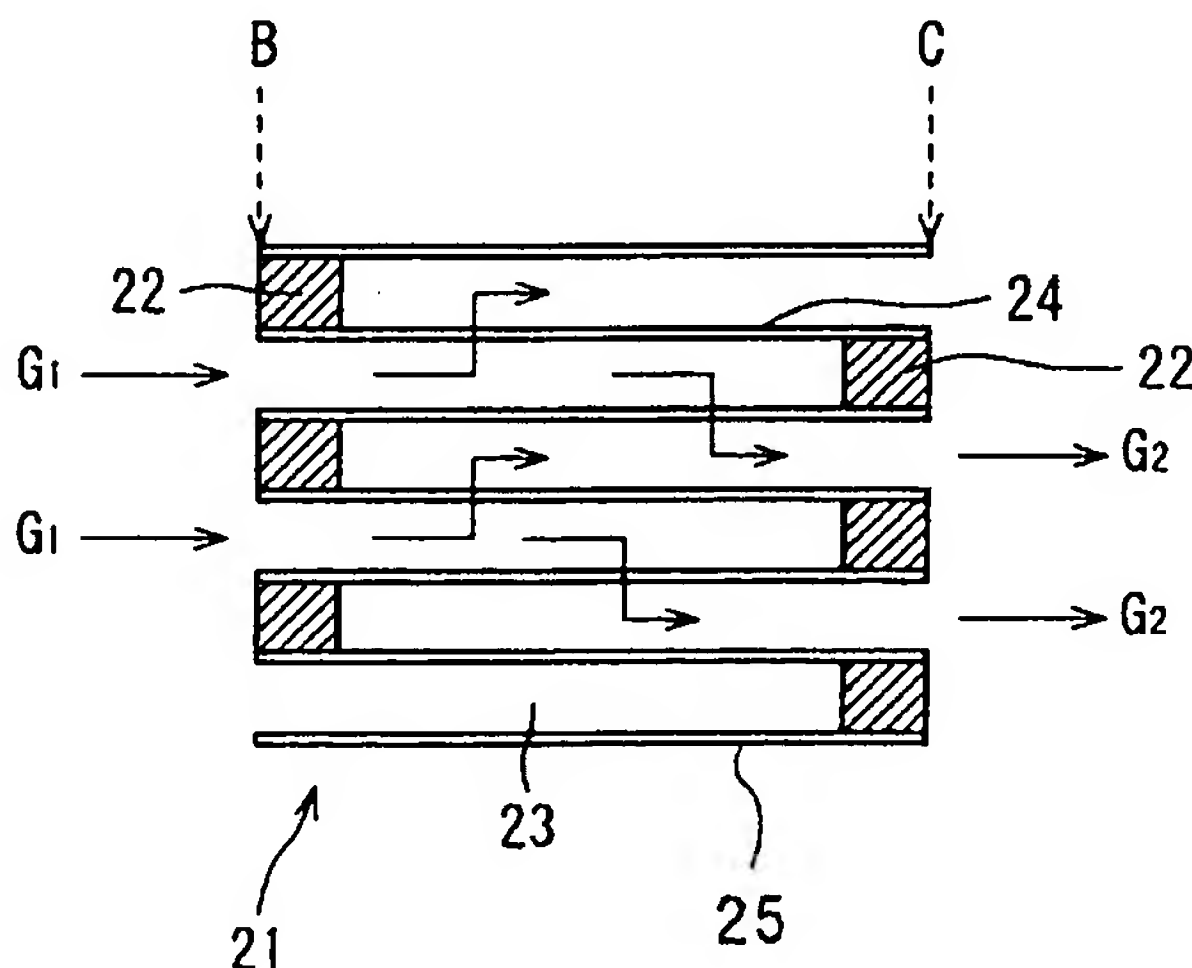
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

**(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POROUS CERAMIC STRUCTURE**

(54) 発明の名称: 多孔質セラミック構造体の製造方法



**(57) Abstract:** Disclosed is a method for producing a porous ceramic structure wherein a hollow particles (microcapsules) composed of an organic resin is used as a pore-forming agent and particles (spherical particles) having a circularity of 0.70-1.00 are contained, at least as one component, in aggregate particles in an amount of 30-100 mass% relative to the total mass of the aggregate particles.

(57) 要約: 造孔材として、有機樹脂からなる中空粒子(マイクロカプセル)を用いるとともに、骨材原料粒子のうちの少なくとも1種として、その全質量に対し、円形度が0.70~1.00の粒子(球状粒子)を30~100質量%含むものを用いる多孔質セラミック構造体の製造方法。